

⑫ 特許公報 (B2) 昭58-51436

⑬ Int.Cl.³

H 05 K 3/42

識別記号

庁内整理番号

6465-5 F

⑭ 公告 昭和58年(1983)11月16日

発明の数 1

(全5頁)

I

2

⑯ プリント回路板の製造方法

⑪ 特願 昭55-24100

⑫ 出願 昭55(1980)2月29日

⑬ 公開 昭56-122194

⑭ 昭56(1981)9月25日

⑫ 発明者 五十里 邦弘

川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合研究所内

⑫ 発明者 高橋 勝弘

川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合研究所内

⑫ 発明者 武田 一広

川崎市幸区小向東芝町1番地 東京芝浦電気株式会社総合研究所内

⑪ 出願人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

⑭ 代理人 弁理士 津国 肇

⑮ 引用文献

特開 昭54-119670 (JP, A)

⑯ 特許請求の範囲

1 (A) 絶縁基板表面に接着剤層を設ける工程と、(B) 前記接着剤層表面を化学的方法又は物理的方法により凹凸化及び親水化する工程と、

(C) 前記の凹凸化した接着剤層表面上及びスルーホール用貫通孔内壁面上に薄い無電解銅めつき膜を形成する工程と、

(D) 前記の薄い無電解銅めつき膜の所望回路部分を除く部分をマスクする工程と、

(E) 次いで、前記の薄い無電解銅めつき膜の所望回路部分に電解銅めつき層を肉盛りする工程と、

(F) 工程(D)で形成したマスクを除去した後、所望回路部分を除く部分の薄い無電解銅めつき膜をエッチング剤によりエッチング除去する工程と、(G) を具備するプリント回路板の製造方法において、前記の工程(E)と工程(F)との間に、電解銅めつき層

上に黒色酸化銅膜を設ける工程を有し、前記工程(F)の後に前記黒色酸化銅膜を除去する工程を有することを特徴とするプリント回路板の製造方法。

2 工程(A)の接着剤層がジエン系合成ゴムを主成分とする樹脂材料から成る特許請求の範囲第1項に記載のプリント回路板の製造方法。

3 工程(B)の凹凸化を強酸化剤を用いて行う特許請求の範囲第1項又は第2項に記載のプリント回路板の製造方法。

4 工程(C)の無電解銅めつき膜の厚さが1~7μmである特許請求の範囲第1項に記載のプリント回路板の製造方法。

5 工程(F)のエッチング剤が、アルカリエッチング剤である特許請求の範囲第1項に記載のプリント回路板の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はプリント回路板の製造方法に係り、特にセミアディティブ法に属する製造方法であつてスルーホール信頼性に優れ、製品歩留りが高いプリント回路板の製造方法に関する。

近年、IC, LSIの実用化が進むに伴い、実用される機器の小型化、高性能化および高信頼性化が進められている。これに対応してプリント回路板自体にも高密度配線化による小型化、高信頼性化および低コスト化が強く要請されている。

こうした要請に応えるものとして、現在スルーホールプリント回路板が実用化されている。従来のスルーホールプリント回路板の主たる製造法は、銅張積層板を出発材料として、これにスルーホール用の穴あけを行つた後、無電解めつきと電気めつきを施し、然る後に回路パターン部分とスルーホール部分をレジストで保護した状態で不要部分の銅箔をエッチング除去するものであつた。この製造方法は、銅箔の60~90%の部分がエッチング除去される点で資源損失を招き、コスト的にも不利である。又、サイドエッチにより回路が縮むため微細なパターンは難しい。しかも廃液処理

理の困難を伴うなど諸欠点を有している。

これに対し、アディティブ法は、スルーホール用穴を含む絶縁基板の所要回路部分にのみ選択的に無電解めつき層を形成する方法であるから、材料が無駄に消費されないこと、更に廃液処理の問題も少ないなどの利点がある。しかし、無電解めつきにより形成される銅層は、抗張力、延展性などの物性面で劣るため、現段階では高信頼性の要求に充分に応えているとは言い難い。

そこで、アディティブ法の長所を生かしつつその欠点を克服する方法としてセミアディティブ法が存在する。この方法は、無電解めつきと電解めつきを併用するものであり、次の諸工程を備えている。

- (A) 絶縁基板表面に接着剤層を設ける工程、
- (B) 前記接着剤層表面を化学的方法又は物理的方法により凹凸化及び親水化する工程、
- (C) 前記の凹凸化した接着剤層表面上及びスルーホール用貫通孔内壁面上に薄い無電解銅めつき膜を形成する工程、
- (D) 前記の薄い無電解銅めつき膜の所要回路部分（スルーホール部分を含む。以下、同じ）を除く部分を樹脂系マスク剤によりマスクする工程、
- (E) 次いで、前記の薄い無電解銅めつき膜の所要回路部分に電解銅めつき層を肉盛りする工程、
- (F) 工程(D)で形成したマスクを除去した後、所要回路部分を除く部分の薄い無電解銅めつき膜をエッティング剤によりエッティング除去する工程。

かかるセミアディティブ法によれば、エッティング除去される銅は極く少量であるから材料の無駄な消費は極めて少ない。回路部分とスルーホール部分が同一の電解銅めつき膜で形成され、銅層の物性の点も申し分ない。又、サイドエッティングによる回路の細りが少ないため微細パターンを形成でき、高密度化に適する、などの利点がある。

このように、セミアディティブ法によるプリント回路板の製造方法は種々の点で優れているが、製品歩留りの点で問題が残っている。

即ち、前述の工程(F)で不要となつた薄い無電解銅めつき膜を除去する時に、所要回路部分もエッティングされてしまうが、特にスルーホールのコーナ部分が過度にエッティングされる傾向にあり、その結果折角形成したコーナ部の銅めつき層が薄くなつてしまい、時には断線する場合すらある。か

かる不良製品の発生のため、歩留りが約70%程度に止まつてゐるのが現状である。

かかる不都合を解消し製品の歩留りを良くするために、下地としての薄い無電解銅めつき膜を極力薄くしておき、工程(F)のエッティングを緩和する、などの対策が提案されているが、無電解銅めつきの薄さにも工程上限界がある。というのは、前述の、マスクを設ける工程(D)及び電解銅めつきを肉盛りする工程(E)の各工程に先立つて、無電解銅めつき膜上にほとんど不可避的に生成してしまう酸化銅皮膜を除去し、それぞれマスク剤及び電解銅めつきの密着性を良好にする必要があるからである。この酸化銅皮膜の除去処理には、通常ブラシ研磨と過硫酸アンモニウムなどのエッティング剤が併用されているが、研磨やエッティングのバラツキまで考慮すると無電解銅めつき膜の厚さを無制限に小さくすることはできず、通常2~5μmは必要である。結局この方法ではコーナ部分の薄層化を避けることはできない。

本発明の目的は、上述のごときセミアディティブ法に残された欠点である、エッティング工程におけるスルーホールコーナ部薄層化の難点を解消し、スルーホール信頼性に優れ、よつて製品歩留りの高いプリント回路板の製造方法を提供することにある。

この目的を達成するために本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、エッティングレジストとして黒色酸化銅膜を用いることが有効であることを見出し、本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は、前述した工程(A)乃至工程(F)を具備するプリント回路板の製造方法において、工程(E)と工程(F)との間に、電解銅めつき層上に黒色酸化銅膜を設ける工程を有し、工程(F)の後に前記黒色酸化銅膜を除去する工程を有することを特徴とするプリント回路板の製造方法である。

以下、工程を追つて本発明を詳細に説明する。

工程(A)で使用される絶縁基板としては、プラスチック板、セラミック板、積層板、金属板表面を絶縁性樹脂で被覆したものなどが挙げられる。

接着剤層は、無電解めつき膜と絶縁基板との密着を維持する上で不可欠のものであり、工程(B)において表面の凹凸化及び親水化が行われる。その化学的方法としては、クロム酸などの強酸化剤を用いてエッティング処理する方法があり、物理的方

法としては、例えば接着剤表面を機械的に研磨した後にコロナ放電処理する方法がある。特に、クロム酸などの強酸化剤を用いるエッティング処理は、めつき下地層として好適な表面状態を与える。強酸化剤としては、クロム酸、その塩、及び過マンガン酸塩が適し、特にクロム酸と硫酸を組合せた混酸水溶液が最良の結果を示す。その他、クロム酸単独、クロム酸とフツ化ホウ素酸の混酸水溶液、あるいはクロム酸と硫酸に更にリン酸を加えた水溶液などが用いられる。

用いる接着剤の組成は2つのグループに分類される。第1のグループは、ジエン系合成ゴムを主成分とするもので、プリント回路板の基本特性として重要な銅めつき層の強い密着力が得られるが、表面抵抗などの電気特性が稍々低い傾向にある。ジエン系合成ゴムとしては、例えばブタジエン重合体、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、イソブレンゴム、クロロプロレンゴム、ABS樹脂などがあげられる。これらは、そのまま用いてもよく、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂、補強剤としての役割を果すシリカゲル、ケイ酸ジルコニアム、ケイ酸マグネシウムなどの充填剤を適宜配合してもよい。第2のグループは、接着剤組成中にジエン系合成ゴムを含まないもので、第1のグループに比し電気特性の点で優れるものの、めつき層と絶縁基板との密着力は稍々低い傾向がある。通常、エポキシ樹脂を主成分とし、第1のグループと同様、無機充填剤を適宜配合して用いる。エポキシ樹脂としては、通常のガラスエポキシ系銅張積層板の製造に使用されるものでよく、例えばビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラツク型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などがある。

絶縁基板表面に接着剤層を設ける方法としては、接着剤溶液を直接基板表面に塗布し乾燥、硬化させる。あるいは、接着剤溶液をプラスチックフィルム、アルミ箔、紙などの間接シート材料面に塗布、乾燥せしめ半硬化状態とした後に、プリプレグを重層せしめ、加圧加熱により一体化してもよい。間接シート材料は剥離又はエッティングにより除去すればよい。接着剤層の厚さは、めつき層の密着力、基板のハンダ耐熱性に影響する。通常、10~100μ、更には20~70μが好適である。

工程(C)に用いる無電解銅めつき液としては、例えば銅塩として硫酸銅、錯化剤としてエチレンジアミンテトラ酢酸もしくはロシエル塩、還元剤としてホルムアルデヒド、更に還元力付与剤として5カ性ソーダ、めつき膜の金属物性向上剤として少量のジピリジル、ポリエチレンオキシドなどを含むものが使用され、めつき膜の析出条件としては、50~70℃の温度、12.0~13.0のpHが普通である。この工程で形成する無電解銅めつき膜の厚さは、1~7μが好ましく更には2~5μが好ましい。

工程(D)で用いる樹脂系マスク剤としては、黒色酸化銅皮膜を形成する際の処理条件である弱アルカリ性に耐え、かつ後で下地から容易に剥離し得るものが望まれる。これらの要件は厳しいものではなく、アルカリ可溶またはアルカリ剝離型のレジスト材料を除けば市販のほとんどのレジスト材料がこの要件を満たしており、例えば熱乾燥型インク、紫外線硬化型インク、ドライフィルム、液状レジストなどを適宜使用できる。

工程(E)において、電解銅めつきにより回路部分にめつき膜を肉盛りするには通常の硫酸銅めつき、ピロリン酸銅めつきのいずれを用いてもよいが金属物性としてはピロリン酸銅めつき膜の方が硫酸銅めつき膜よりも優れており通常ピロリン酸銅めつきが使用される。

工程(E)に引き続いて、肉盛りした電解銅めつき層の表面に黒色酸化銅皮膜を形成する。この皮膜は、次の工程(F)のエッティングに対しレジストとして作用する。黒色酸化銅皮膜を設けるには苛性ソーダまたは苛性カリの共存した過硫酸塩水溶液を用いるのが好ましい。この様な過硫酸塩水溶液としては、過硫酸塩の濃度が0.5~1.5重量%、好ましくは1~10重量%であり、苛性カリ又は苛性ソーダの濃度としては7~20重量%のものが好ましい。また処理条件としては温度が30~80℃、好ましくは40~70℃であり、処理時間は1分以上、好ましくは7~15分である。

工程(F)で用いるエッティング剤としては、塩化第二鉄、過硫酸アンモニウム塩、アルカリエッティング液など使用できるが、特にアルカリエッティング液が好適である。基板表面の回路部分である電解銅めつき層は黒色酸化銅皮膜により保護されているため、全くエッティングされない。よつてスルー

ホール部分のコーナ部も薄層化することがないから従来のごとき断線などの恐れもない。マスク剤で覆われていた無電解めつきの薄膜のみが選択的にエッティング除去される。

続いて、電解銅めつき層上の黒色酸化銅皮膜を除去する。銅層に影響を与えない硫酸、塩酸などの酸で処理するとよい。

以上詳述したところから明らかなように、本発明の方法によれば、従来不要な無電解銅めつき膜をエッティング除去する際に同時に進行した、所要回路部分の電解銅めつき層の無用のエッティングは避けられ、スルーホールコーナ部の薄層化も起らない。従つて不良製品は著しく減少し、製品歩留りはほぼ 100% に達する。従来のセミアディティブ法の歩留りが約 70% 止まりであつたことを考えると、本発明による改良は非常に価値の大きいものと言える。

また、無電解銅めつき膜をエッティング除去する際に回路部分の電解銅めつき層の無用なエッティングを心配する必要がなくなるので、無電解銅めつき膜の厚みを 1~7 μm、好ましくは 2~5 μm と比較的厚く形成してもよくなる。その結果、回路部分への電解銅めつき層の形成時に電流密度を大きくとることができるようにになり、高速電解めつき技術の適用が可能になると同時に、製造工程での基板のワークサイズを大型化（例えば、330 mm × 500 mm から 500 mm × 1000 mm）できるので極めて大きな量産効果を得ることができ、その工業的価値は大きい。

実施例 1

下記の組成をホモジナイザーで混合したのちに、三本ロールにより十分均一に混練した。そのうちブチルセロソルブ溶液で 25 重量% の接着剤溶液に希釈調整した。

- ニトリルゴム（日本ゼオン㈱製、商品名：ハイカーラー 1072）の 20 重量% のメチルエチルケトン溶液……250 重量部
- フエノール樹脂（三菱ガス化学㈱製、商品名：ニカノール PR-1440M）の 50 重量% のメタノール溶液……50 重量% 35
- エポキシ樹脂（シエル石油化学㈱製、商品名：エピコート 1001）の 80 重量% のメチルエチルケトン溶液……31 重量部
- 酸無水物系樹脂硬化剤（日本化薬㈱製、商品

名：カヤハード CLA の 20 重量% のブチルセロソルブ溶液……1.3 重量部

- シリカ粉末（日本アエロジル㈱製、商品名：200）……10 重量部

一方厚さ 1.6 mm の紙エポキシ系積層板の表面および裏面に上記接着剤をワイエバーにて塗布し乾燥膜厚が約 40 μ になる様に塗布した。乾燥条件として最初に 90°C, 20 分間の第一次乾燥を行つた後に、165°C, 40 分間の第二次乾燥を行ない接着剤層をほぼ完全に硬化せしめた。次に得られた接着剤付き積層板の所定の位置にスルーホールのための貫通孔を穿孔せしめた。然るのちに下記クロム酸／硫酸混酸溶液に 50°C, 7 分間浸漬して、接着剤表面に凹凸面を形成させた。水洗の後に 3% の重亜硫酸ソーダ

○ クロム酸／硫酸、混酸溶液

無水クロム酸	75 g/l
濃硫酸	250 ml/l
水	残余

水溶液に浸漬して過剰の 6 価クロムを中和した後に水洗し、めつき前処理を行つた。前処理液には Shipley 社の製品： 6F を使用した。次に下記組成の無電銅めつき浴中に 70°C, 40 分間浸漬して厚さ約 3 μ の無電銅めつき膜を、スルーホール用穴を含む積層板の全表面に均一に設けた。

○ 無電解銅めつき浴組成

硫酸銅	0.04 mol/l
EDTA	0.10 mol/l
フオルマリン	0.30 mol/l
ジピリジル	20 mg/l
アセチノール E-50*	500 mg/l
苛性ソーダ	pH 1.2.5 に調整

* 日本サーフアクタント㈱製、ノニオン系界面活性剤

120°C, 20 分間オーブン乾燥後に過硫酸アンモニウム塩で銅めつき膜をエッティングして清浄にしてから、非回路部分にマスク剤としてリストンドライフィルム 113（デュポン社製、商品名）を設け、電解銅めつき液に浸漬して所望回路部分に厚さ約 3.5 μ の電解銅めつき膜を肉盛りした。電解めつき液にはピロリン酸銅めつき液を用い、50°C, 3 A/dm² の条件を使用した。次に下記組成の黒色酸化銅皮膜形成液を調整し、60°C, 10 分間浸漬して黒色酸化銅皮膜を形成した。

○ 黒色酸化銅皮膜形成液

苛性ソーダ 125g/l

過硫酸ソーダ 15g/l

水 残余

更に非回路部分に設けたマスク剤を塩化メチレンで剥離した後にアルカリエッティング剤 ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ を主成分とする) に浸漬して、下地層の無電解めつき膜をエッティング除去した。エッティング条件には以下を使用した。

エッティングマシン ケムカット モデル 537

(ケムカット社)

アルカリエッティング剤 比重: 1.218, pH: 8.5

温度 48°C

エッティング時間 10 sec

上記の黒色酸化銅皮膜はエッティングレジストとして、アルカリエッティング剤に十分耐えるものであつた。最後に 10% 塩酸水溶液に 30 秒間浸漬して、黒色酸化銅皮膜を除去してプリント回路板を得た。同様にして回路板を多數製造したが、

5

10

15

300穴のスルーホールにつき、スルーホールコーナー部分で薄層化したり肩切れを起したもののは皆無であつた。またハンダ上り特性の点でも、すべて実用上申し分ないものであつた。

実施例 2

実施例1においてリストンドライフィルム #113 (デュポン社製、商品名) に代えて、めつきレジストインク (ワーナー社製、PR-4000) を使用する以外実施例1と同一の工程でプリント回路板を作製した。コーナー部分の薄層化もなく、ハンダ上がり特性も実用上全く問題ないものであつた。

比較例 1

実施例1において黒色酸化銅皮膜を設ける工程を省略する以外、実施例1と同一の工程でプリント回路板を作製した。エッティングによるコーナー部分の薄層化が大きく、300穴のスルーホール中 5穴が肩切れに近い状態でプリント回路板としての使用に耐えないものであつた。